

W 1935-03

(4)

PREPARATION OF POLYESTER CHIP

Patent number: JP58045228
 Publication date: 1983-03-16
 Inventor: SUZUKI MASARU; OKASAKA HIDESADA; TANNO TAKAO
 Applicant: TORAY INDUSTRIES
 Classification:
 - international: (IPC1-7): C08G63/26; C08J7/08
 - european:
 Application number: JP19810142457 19810911
 Priority number(s): JP19810142457 19810911

Report a data error here

Abstract of JP58045228

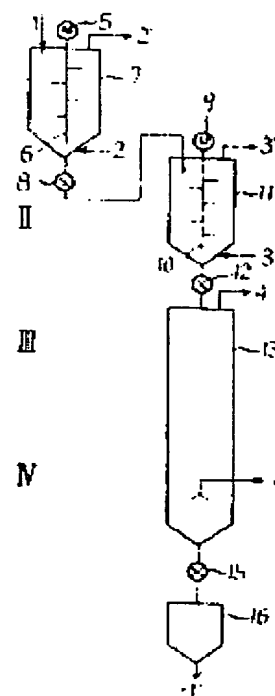
PURPOSE: To obtain the titled chip having low acetaldehyde content and excellent moldability, etc., and suitable for the blow molding, by subjecting polyethylene terephthalate chips to the multi-stage heat-pretreatment under specific conditions, and carrying out the continuous solid-phase polymerization. **CONSTITUTION:** Polyethylene terephthalate chips are fed to the heating vessel 7 furnished with a stirring means through the inlet pipe 1 while introducing hot air having a temperature of T_1 deg.C and satisfying the formula I (T_g and T_m are the glass transition point and the melting point of the polyethylene terephthalate, respectively), the formula $T_0 < T_1$ and the formula II through the bottom 2 of the vessel 7 and discharging the hot air of T_0 deg.C from the top 2' of the vessel. After leaving the pellets in the vessel 7 for ≥ 30 min, the chips are fed to the heating vessel 11 from its top, and an inert gas of T_2 deg.C and satisfying the formula III is introduced into the vessel 11 from its bottom 3 to effect the heat treatment of the chips for ≥ 30 min. The heat-treated chips are discharged through the bottom valve 12, and finally transferred continuously to a moving-bed solid-phase polymerization apparatus 13 under the flow of an inert gas at T_3 deg.C and satisfying the formula IV to allow the solid-phase polymerization.

$$T_g \leq T_1 \leq T_m - 120 \quad \text{I}$$

$$T_g + 15 \leq T_1 \leq T_m - 80 \quad \text{II}$$

$$T_1 < T_2 \leq T_m - 25 \quad \text{III}$$

$$T_2 \leq T_3 \leq T_m - 20 \quad \text{IV}$$



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

文献1

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58—45228

⑫ Int. Cl.³
C 08 G 63/26
// C. 08 J 7/08

識別記号

庁内整理番号
7919—4 J
7415—4 F

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリエステルチップの製造法

①特 願 昭56—142457

②出 願 昭56(1981)9月11日

③発 明 者 鈴木勝

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

④発 明 者 岡阪秀真

三島市文教町1丁目4845番地東

レ株式会社三島工場内

⑤発 明 者 丹野隆雄

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑥出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

⑦代 理 人 弁理士 斉藤武彦 外1名

明 細 書

1. [発明の名称]

ポリエステルチップの製造法

2. [特許請求の範囲]

攪拌装置を有する加熱槽の下部より温度 T_1 ℃の熱風を該加熱槽内に吹き込み該加熱槽の上部より温度 T_0 ℃の熱風を該加熱槽内から排出させつつ、該加熱槽の上部よりポリエチレンテレフタレートチップを連続的に該加熱槽内に供給し該加熱槽内に少なくとも30分間滞留させて後、該チップを該加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを攪拌装置を有する第二の加熱槽の上部より連続的に該第二の加熱槽内に供給し、該第二の加熱槽の下部より温度 T_2 ℃の不活性ガスを該第二の加熱槽内に吹き込むことによつて少なくとも30分間該チップを熱処理して後、該チップを該第二の加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを温度 T_3 ℃の不活性気流下の移

動床式固相重合装置内に連続的に供給して固相重合せしめることを特徴とするポリエステルチップの製造法。

但し $T_0 \leq T_1 \leq T_m - 120$ $T_0 < T_1$ $T_0 + 15 \leq T_1 \leq T_m - 80$ $T_1 < T_2 \leq T_m - 25$ $T_2 \leq T_3 \leq T_m - 20$

であり、 T_0 は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップのガラス転移温度(℃)を示し、 T_m は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップの融点(℃)を示す。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はポリエステルチップの製造法に関し、特に中空成形用途に適したポリエチレンテレフタレートチップの製造法に関する。さらに詳しくは本発明はポリマ中のアセトアルデ

ヒド含量を減少せしめ、成形加工性および中空成形品の実用強度、透明性を高めるための効率的なポリエステルチップの製造法に関する。ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは優れた物理的性質、化学的性質を有しているため、繊維、フィルム、プラスチック成形分野などで広く使用されている。

従来プラスチック中空成形品向け樹脂としては、主としてポリ塩化ビニルが用いられてきたが、近年該ポリマの衛生問題により、食品向け中空成形容器の分野でその使用が制限を受けるようになってきた。一方ポリエチレンテレフタレートは、前述の通り、優れた諸特性を有しているにもかかわらず、中空成形分野、特に食品容器分野への進出が十分でなかった。この原因は、主に、ポリマの溶融時の粘度が低いことおよび結晶化が速く得られる製品が白化しやすいこと並びに製品中にアセトアルデヒドが残存することにある。これらの問題

- 3 -

少せしめ、重合度の上昇が十分に行なわれるような条件下では、チップ間でのブロッキングや融着が起りやすく、安定したチップの処理ができにくい欠点がある。本発明者は中空成形用途に適したポリエチレンテレフタレートとしてポリマ中のアセトアルデヒドを減少せしめ、成形加工性および中空成形品特性を高めるための効率的なチップの製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は攪拌装置を有する加熱槽の下部より温度 T_1 ℃の熱風を該加熱槽内に吹き込み該加熱槽の上部より温度 T_0 ℃の熱風を該加熱槽内から排出させつつ、該加熱槽の上部よりポリエチレンテレフタレートチップを連続的に該加熱槽内に供給し該加熱槽内に少なくとも30分間滞留させて後、該チップを該加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを攪拌装置を有する第二の加熱槽の上部より連続的に該第二の加熱槽内に供給し該第二の加熱槽の下部より温度 T_2 ℃の不活性ガ

- 5 -

特開昭58-45228(2)のうち前二者に対しては成形技術の観点から各種の改良がなされ一応ポリ塩化ビニルの代替としての機能をもつようになつたが、依然として、ポリエチレンテレフタレートには、アセトアルデヒドを含有するため、充填物の味や臭いに変化しやすいという欠点がある。このポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒドを減少せしめ、中空成形用として十分な溶融粘度が得られるよう重合度を上昇せしめる方法として、具体的には減圧あるいは不活性気体流通下190℃以上融点以下の温度で数時間乃至数十時間処理するいわゆる固相重合法が知られている。

このうちで高温不活性気体下で行なう固相重合法はチップの処理が連続的に行なえるため経済性、生産性に優れた利点がある。

しかしながら、高温不活性気体下で行なう固相重合法はポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒドを十分に減

- 4 -

少を該第二の加熱槽内に吹き込むことによつて少なくとも30分間該チップを熱処理して後、該チップを該第二の加熱槽下部より排出させ、次いで該チップを温度 T_2 ℃の不活性気体下の移動床式固相重合装置内に連続的に供給して固相重合せしめることを特徴とするポリエステルチップの製造法を提供するものである。

[但し、 $T_0 \leq T_1 \leq T_m - 120$

$$T_0 < T_1$$

$$T_0 + 15 \leq T_1 \leq T_m - 80$$

$$T_1 < T_2 \leq T_m - 25$$

$$T_2 \leq T_3 \leq T_m - 20$$

であり、 T_0 は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップのガラス転移温度(℃)を示し、 T_m は本発明方法に供する前のポリエチレンテレフタレートチップの融点(℃)を示す。]

- 6 -

本発明に用いられるポリエチレンテレフタレートとは、エチレンテレフタレート単位が少くとも85モル%、好ましくは90モル%以上のものであり、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応後、またはテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応後、得られるビスジオールエステルおよび/またはその低重合体を重合触媒、たとえば従来公知のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物の一種以上、の存在下に高温、高真空下に重合せしめることによつて得られるものであつて、テレフタル酸残基以外のジカルボン酸残基またはジオール残基が少量存在してもよい。

テレフタル酸残基以外のジカルボン酸残基としてはイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの残基がある。

-7-

内でのチップ同志のブロックや脱着が起つたりまた十分な結晶化も起つにくい欠点がある。

ここで用いられる熱風は空気または窒素などの不活性ガスのいずれも適用できる。該第1段加熱槽においてポリエチレンテレフタレートプレポリマーは十分に結晶化を行なうため、少なくとも30分間、好ましくは1時間以上の滞留時間で熱処理が行なわれる。また槽下部より吹き込まれた熱風はプレポリマーチップとの熱交換後槽上部より排出されるが、排出される熱風温度が $(T_m - 120)^\circ\text{C}$ を越える場合はプレポリマーチップの粒面において、また熱風温度が T_g 未満の場合はチップ層の内部においてチップ同志のブロックをいし脱着が起つたり好ましくない。

次に第1段の加熱槽で加熱処理されたプレポリマーチップは第1段加熱槽下部から連続的に排出され、第1段加熱槽と同様の機構を有する（攪拌装置を有し上部よりチップを導入

-9-

またジオール成分としてはエチレングリコール成分が主体であるが他のグリコールを少量併用してもよい。

この例としてはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

かくして得られたいわゆるポリエチレンテレフタレート、プレポリマーは攪拌装置を有する第1段の加熱槽の上部より連続的に供給し、充てん状態で攪拌されながら下部より排出される。該加熱槽は下部より T_1 の熱風が吹き込む様になつており、 T_g の排気ガスが槽上部から排出される構造を有している。該加熱槽はプレポリマーの結晶化を、チップを融着せしめることなく、行なうためのもので、熱風の吹き込み温度が $(T_m - 80)^\circ\text{C}$ を越える場合はポリエステルチップの変形が著しく商品価値が劣り、 $(T_g + 15)^\circ\text{C}$ 未満の場合は槽

-8-

し、充てん状態で下部よりチップを連続的に排出し、熱風は下部より導入され上部に排出される。第2段の加熱槽に上部より連続的に導入される。この槽はチップ間での脱着を防止しながら攪拌下にチップ温度を固相重合温度の近傍まで高めるのが目的であり、槽下部より吹き込む熱風はチップの劣化を防止するため、不活性ガスが好ましい。吹き込む熱風の温度は第1段加熱槽での熱風温度 T_1 より高く、 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$ 以下であり、好ましくは T_1 より 15°C 以上高く、 $(T_m - 25)^\circ\text{C}$ 以下の温度である。第2段加熱槽におけるチップの昇温処理が無攪拌であつたり、前記温度範囲を越えたりすると熱槽内または続いて導入される固相重合塔内においてチップ間の脱着の発生原因となり、好ましくない。

かくして得られた昇温処理された結晶化チップは、温度 T_2 以上、 $(T_m - 20)^\circ\text{C}$ 以下の不活性気流下移動床式固相重合装置に供給され、少なくとも2時間の滞留時間で連続的に

-10-

固相重合が行なわれる。

ポリエチレンテレフタレートプレポリマーチップは上述のような多段前熱処理、引きつづく固相重合によつて高重合度化、および脱アセトアルデヒド化が行なわれるが、本発明の如くの特定の条件下で多段前熱処理を行なうことにより、①チップ変形やチップ向きブロッキング、融着等の問題がないためチップ生産性が向上すると共に成形機への供給が極めて容易であること、②チップが極度の変形を受けないためポリマー中のヒゲ状物、粉状物の発生が少なく、成形品の透明性が向上する等の特徴を有する。

溶融重合によつて得られるプレポリマー即ち本発明方法に供するポリエチレンテレフタレートは極限粘度が0.50以上、0.72以下のものが用いられ、0.53以上、0.68以下のものが特に好ましい。これらのプレポリマーには通常50~300 ppmのアセトアルデヒドが含有されているが、本発明の多段

-11-

成形、押出成形等の従来周知の溶融成形技術に従つて行なわれうる。また、極限粘度はオクタクロフェノール溶液を用い25℃で測定した値である。

以下実施例を挙げ本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1.

テレフタル酸と1.2モル倍のエチレングリコールの直接エステル低重合体を285℃、減圧下で重縮合触媒として三酸化アンチモンを用い常法により重縮合反応を行ない極限粘度0.54、含有アセトアルデヒド146ppm、 T_g 78.5℃、 T_m 260.5℃を有する平均長さ3.2mm、長径3.4mm、短径2.2mmの円柱状のプレポリマーチップを得た。

該チップは、下部より170℃の加熱空気がチップ中に吹き込まれ、かつ1rpmで回転する攪拌装置を有する第1段加熱槽に上部より連続的に供給され、2時間処理されつつ連続的

-13-

特開昭58-45228(4)

前熱処理、固相重合処理を行なうことにより、その極限粘度は少なくとも0.05上昇し、チップ中のアセトアルデヒド含有量は3ppm未満に減少させることができ、味覚変化が問題となる中空成形用途として好適な性質を示すようになる。

本発明において、ポリエチレンテレフタレートチップのガラス転移温度 T_g および融点 T_m はパーキンエルマー社製示差熱量計DSC-1B型を用い、いつたん溶解したポリマー10mgを急冷し、16℃/minの昇温速度で加熱して得られる熱量変化のピーク温度で示す。またポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒド含有量は液体窒素中でポリエチレンテレフタレートを微粉砕して、この粉末を島津製作所製、4CM型ガスクロマトグラフィーにより185℃に加熱し、標準に対する生成ピークを比べて遊離したアセトアルデヒド量を求めることにより測定される。

このようにして得られたチップを用いる中空成形は、射出

-12-

に槽下部より排出される。このときの排出ガス温度は110℃であつた。排出されたチップは第1段と同様の機構を有するが、加熱空気ではなく200℃の加熱窒素が用いられている第2段の加熱槽に2時間の滞留時間をもつ様上部より連続的に供給され下部より排出される。次に、第2段加熱槽で処理されたチップは円筒状の移動床式固相重合塔に10時間の滞留時間を有する様に連続的に塔上部より供給され下部より排出される。また塔下部からは210℃の加熱窒素が1.5Nm³/1kgチップの風量で導入され、塔上部から排出される。

かくして得られたチップは極限粘度0.75、含有アセトアルデヒドは1.0ppmを有し、チップの変形が極めて少なくかつチップ間のブロッキングや融着は全く認められなかつた。このチップを用い、内容積27cc、重量26gの円筒状有底バリソンを射出成形機(シリンダ温度275℃)により得、次いで105℃の雰囲気下で二軸延伸を行ない、内容積400ccの中

-14-

空成容器を得た。得られたボトルポリマー中のアセトアルデヒド含量は7.4ppmと微量でかつ透明性に優れたものであった。

実施例 2

常法によりテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールのエステル化反応に引きつづく重合反応を二酸化ゲルマニウム0.013%の存在下で行ない、極限粘度0.57、含有アセトアルデヒド172ppm、 T_g 78.0℃、 T_m 258.5℃、平均長さ3.0mm、長さ3.2mm、短径2.0mmを有する円柱状プレポリマーチップを得る。

次いで、実施例1と同様の方法であるが、但し第1段加熱槽空気吹込み温度165℃、排気温度110℃の条件下で該チップを3時間の滞留時間を保つ様連続的に供給、排出し、第2段加熱槽については205℃の加熱温度を用い2.5時間滞留させ連続的に排出させた。排出したチップは実施例1の方法で

-15-

実験2、3のように加熱槽の撹拌を行なわない場合はチップ同志が融着し、以後の工程へのチップの送り込みが不可能になる。第1段加熱槽の空気入温度が($T_m - 80$)℃を超える実験4の場合、得られる固相重合チップが著しく変形してしまい商品価値の劣つたものが得られる欠点がある。また実験5のように空気入温度が($T_g + 15$)℃を下まわつたときは、該槽内でチップがブロック化し、以後の工程への送り込みが不可能となる。

また実験6、7の様に第2槽の温度が本発明の範囲を超えると、6の場合は第2段加熱槽で、7の場合は固相塔で、チップ同志の融着が起り安定したチップの排出が不可能となる。一方、実験8は固相重合温度が本発明の範囲を超えるものであり、実験9は第2段加熱槽を用いない実験例であるがいずれの場合も固相重合塔内で融着を起していた。

-17-

特開昭58-45228(5)

215℃で6時間の滞留時間をもつ移動床式固相重合塔に連続的に供給され排出される。

かくして得られたチップは極限粘度0.79、含有アセトアルデヒド1.0ppmを有しチップの変形、ブロック、融着等の問題は全く認められなかつた。

実験例

実施例1で得られたプレポリマーを用い実施例1の装置を用いて得た実験例を表-1に示す。

表-1

実験例	第1段加熱槽				第2段加熱槽				固相重合塔	
	空気温度(℃)		撹拌	滞留時間(hr)	温度(℃)		撹拌	滞留時間(hr)	温度(℃)	滞留時間(hr)
	入	出			入	出				
1(実施例)	170	110	あり	2	200	あり	2	210	10	
2	170	110	なし	2						
3	170	110	あり	2	200	なし	2			
4	190	145	あり	2	200	あり	2	210	10	
5	90	50	あり	3						
6	170	110	あり	2	237	あり	2			
7	170	110	あり	2	170	あり	2	210	10	
8	170	110	あり	2	200	あり	2	242	5	
9	170	110	あり	2	使用せず			210	10	

-16-

本発明の一実施態様を図面を参照して説明する。

図は本発明の固相重合に使用する装置の概略図である。駆動装置5、撹拌翼6を備えた撹拌装置を有する加熱槽7の下部2より温度 T_1 ℃の熱風を該加熱槽内に吹き込み、上部2'より温度 T_0 ℃の熱風を排出させつつ、上部導入管1よりポリエチレンテレフタレートチップを連続的に供給し、加熱槽7内に少くとも30分滞留させて後、該チップを排出バルブ8を通じて連続的に排出させ、次いで該チップを駆動装置9、撹拌翼10を備えた撹拌装置を有する第2の加熱槽11の上部より連続的に該第2の加熱槽11内に供給し、下部3より温度 T_2 ℃の不活性ガスを吹き込むことによつて、少なくとも30分間該チップを熱処理した後、該チップを第2の加熱槽11の下部より排出バルブ12を通じて連続的に排出させ、次いで該チップを温度 T_3 ℃の不活性気流下の移動床式固相重合装置13内に連続的に供給して固相重合せしめる装置であ

-18-

る。

尚、4は加熱不活性ガス吹き込み管、4'は不活性ガス排
出口で15は固相重合チップ連続排出バルブ、16は固相重
合チップ貯槽である。

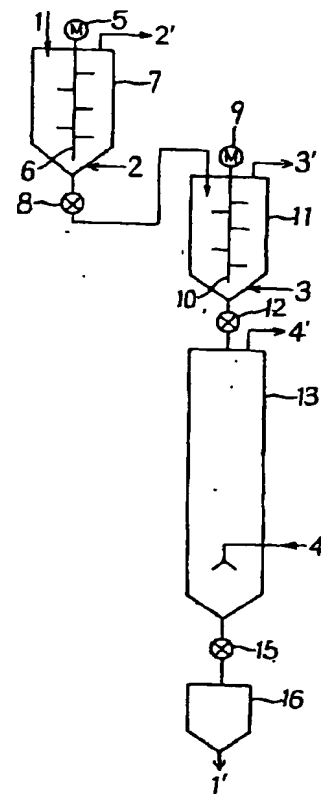
4.〔図面の簡単な説明〕

図は本発明の固相重合に使用する装置の一例を示す概略図
である。

特許出願人 東レ株式会社

代理人 弁理士 齊藤武彦

同 弁理士 川瀬良治



特開昭58-45228(6)